

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-084993

(43)Date of publication of application : 30.03.2001

(51)Int.Cl.

H01M 2/30  
H01M 2/02  
H01M 2/06  
H01M 4/58  
H01M 10/40

(21)Application number : 11-263684

(71)Applicant : AT BATTERY:KK

(22)Date of filing : 17.09.1999

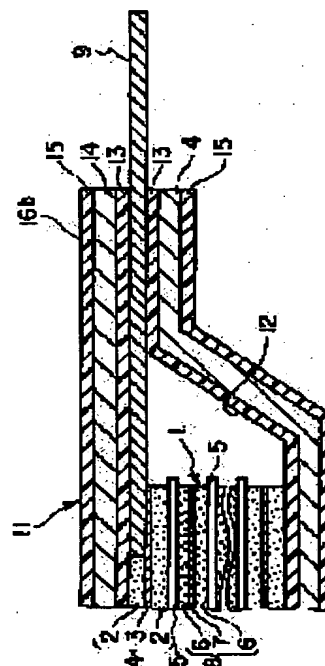
(72)Inventor : MITSUI HISAYASU  
KURATA YASUTAKE  
ASAMI YOSHIKI

(54) BATTERY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve sealing performance by enhancing adhesion of external lead terminals extended from a positive and negative electrodes of a power generation element to an armoring film.

**SOLUTION:** This battery is provided with a power generation element 1, having a positive electrode 4, a negative electrode 8, a separator 5 interlaid between the positive and negative electrodes 4, 8, and external lead terminals 9, (10) electrically connected to the positive and negative electrodes 4, 8, respectively, and is composed having a structure where the power generation element 1 is received in an armoring film 11, the open peripheral part of the exterior film 11 is sealed, the respective external lead terminals 9, (10) are bonded to the armoring film 11, and the tips of the external lead terminals 9, (10) are extended outside the armoring film 11. In this case, at least the entire circumferential surface sealed by the exterior film 11 on at least the external lead terminal 9 on the positive electrode 4 side within the external lead terminals 9, (10) has a porous oxide film formed on the surface by a chemical treatment.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3141021

[Date of registration] 15.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-84993  
(P2001-84993A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M	2/30	H 0 1 M	B 5 H 0 0 3
	2/02		K 5 H 0 1 1
	2/06		K 5 H 0 2 2
	4/58		5 H 0 2 9
	10/40	10/40	A

審査請求 有 請求項の数17 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-263684

(22) 出願日 平成11年9月17日 (1999.9.17)

(71) 出願人 593052763

株式会社エイ・ティーバッテリー  
東京都品川区東品川4丁目10番27号

(72) 発明者 三井 久安

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社エイ・ティーバッテリー内

(72) 発明者 倉田 健剛

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会  
社エイ・ティーバッテリー内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

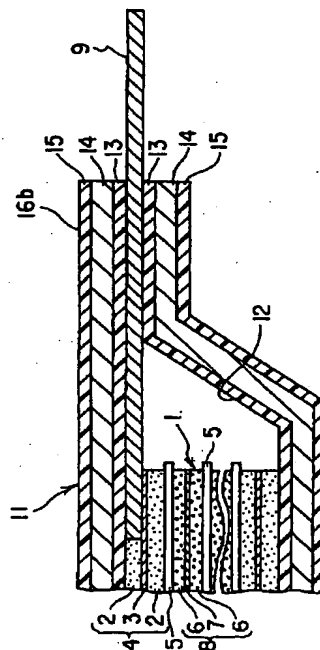
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池

## (57) 【要約】

【課題】 発電要素の正負極から延出された外部リード端子と外装フィルムとの密着性を高めて封止性を向上した電池を提供する。

【解決手段】 正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータと、前記正負極にそれぞれ電氣的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を封止するとともに、前記各外部リード端子と前記外装フィルムとを接着してそれら外部リード端子の先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、前記外部リード端子のうち、少なくとも正極側の外部リード端子における少なくとも前記外装フィルムで封止される全周面は、表面に化学的処理により形成された多孔質の酸化膜を有することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータと、前記正負極にそれぞれ電氣的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を封止するとともに、前記各外部リード端子と前記外装フィルムとを接着してそれら外部リード端子の先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、

10 前記外部リード端子のうち、少なくとも正極側の外部リード端子における少なくとも前記外装フィルムで封止される全周面は、表面に化学的処理により形成された多孔質の酸化膜を有することを特徴とする電池。

【請求項2】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、磷酸水溶液中での陽極酸化により表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項3】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、硫酸水溶液中で陽極酸化により表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項4】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、クロム酸水溶液中で陽極酸化により表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項5】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、水酸化ナトリウム水溶液中への浸漬により表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項6】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、重クロム酸ナトリウムおよび硫酸からなる水溶液中への浸漬により表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項7】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、純水との接触角が $40^\circ$ 以下となる表面処理が施されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項8】 前記外装フィルムは、外側よりポリエチレンテレフタレートフィルムまたはナイロンフィルム／アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔／ポリオレフィン樹脂に酸無水物を付加した樹脂フィルムの三層構造を有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項9】 前記外装フィルムは、外側よりポリエチレンテレフタレートフィルムまたはナイロンフィルム／アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔／無延伸ポリエチレンフィルムまたはポリプロピレンフィルムの三層構造を有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項10】 前記正負極の外部リード端子と前記外装フィルムとの間に接着性絶縁フィルムを介在させたこ

とを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項11】 前記接着性絶縁フィルムの融点は、 $115^\circ\text{C}\sim 175^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項10記載の電池。

【請求項12】 前記接着性絶縁フィルムは、ポリオレフィン樹脂に酸無水物を付加した樹脂からなることを特徴とする請求項10記載の電池。

【請求項13】 前記外装フィルムの最内層フィルムと前記接着性絶縁フィルムとの材質が同一であることを特徴とする請求項10記載の電池。

【請求項14】 前記接着性絶縁フィルムは、前記外部リード端子に前記外装フィルム端部から $0.1\sim 5\text{mm}$ 外側にはみ出すように形成されることを特徴とする請求項10記載の電池。

【請求項15】 前記電解液は、エチレンカーボネートおよびγ-ブチロラクトンの非水溶媒に四フッ化硼酸リチウムの電解質を溶解した組成を有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項16】 前記電解液は、さらにビニレンカーボネートまたはカテコールカーボネートを非水溶媒の総量に対して $0.2\sim 10$ 重量%添加したことを特徴とする請求項15記載の電池。

【請求項17】 前記正極は、活物質としてリチウム含有化合物を含み、負極は活物質としてリチウムをドーブ脱ドーブ可能な炭素質材料を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項18】 前記リチウム含有化合物は、 $\text{Li}_x\text{C}_y\text{O}_z\text{Sn}_z\text{O}_2$ （ただし、 $x, y, z$ は、各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ を示す）にて表わされることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項19】 前記外装フィルムに封止された前記発電要素は、水分量が $300\text{ppm}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、中間に金属箔をバリア材として介在された外装フィルムで発電要素を封止した構造を有する電池に関する。

【0002】

【従来の技術】携帯電話やパーソナルコンピュータなど電子機器の進歩に伴い、これら機器に使用される電池は、小型化、軽量化、大容量化、高性能化、コストダウンが絶えず求められてきた。このため、電池においては、正極活物質や負極活物質など電極材料をよりエネルギー密度の高いものに換えたり、セパレータをより薄くしたり、電池の外装缶を鉄缶からアルミニウム缶に代えたりなど改善が図られてきた。

【0003】しかし、これらの改善でもまだ満足なレベルに到達せず、更なる小型化、軽量化、大容量化、高性

能化、コストダウンが求められ、最近では液状電解質、ゲル状電解質、または固体高分子電解質等を発電要素中に含ませ、アルミニウム箔をバリア材として中間に挟んだプラスチックラミネートフィルムからなる外装フィルムにより封止することで、薄型化、小型化、軽量化を図った薄型電池が市販されるようになり始めている。

【0004】前記薄型電池は、具体的には正極および負極間セパレータを介在させ、正負極に外部リード端子をそれぞれ接続させた発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を熱シールして封止するとともに、前記各外部リード端子と接着してそれら先端を前記外装フィルムの外部に延出させ、さらに電解液を前記外装フィルム内に収容した構造を有する。

【0005】前記外装フィルムは、一般に電解液やガスの透過を防ぐことができる薄い、比重の小さいアルミニウム箔をバリア材として用い、このアルミニウム箔の両面に薄いポリマーフィルムを貼り合せたものからなる。外装フィルムの表面側は、機械的構造特性を発現するフィルムが配置される。また、外装フィルムの内層側または裏面には、ヒートシール性を有するフィルム（シーラントフィルム）が貼り合わされる。

【0006】前記外装フィルム外側の有機樹脂フィルムとしては、代表的には配向されたポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）等のポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリアミド（PA）フィルムが使われる。バリア材としては、一般にアルミニウム箔が使われる。前記外装フィルム内側のシーラントフィルムとしては、主に延伸されていないポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系フィルムが用いられている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述した外装フィルムを用いる薄型電池では外装フィルム内側のシーラントフィルムと金属からなる外部リード端子との接着強度が低いため、外装フィルム内の電解液が外部リード端子と外装フィルムとの接着界面を通して外部に染み出す恐れがある。例えばフッ酸系の電解質を用いた場合、電解液が外部に染み出ると、電解液中の電解質が大気中の水分と反応してフッ酸を生じるため、外部リード端子の金属を腐食させ、断線事故に発展する恐れがあった。特に正極に使用されるアルミニウムはフッ酸と反応して $AlF_3 \cdot 3H_2O$ 、 $AlF(OH)_2$ 、 $AlO(OH)$ 等を生成し腐食する。また電解液の減少に伴い、電池の特性が低下する問題があった。

【0008】本発明は、発電要素の外部リード端子（特にアルミニウムまたはアルミニウム合金からなる正極側の外部リード端子）と外装フィルムとの密着性を高めて封止性を向上した電池を提供しようとするものである。

【0009】本発明は、発電要素の正負極から延出された外部リード端子と外装フィルムとの密着性をより一層

高めて封止性を向上した電池を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る電池は、正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータと、前記正負極にそれぞれ電氣的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を封止するとともに、前記各外部リード端子と前記外装フィルムとを接着してそれら外部リード端子の先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、前記外部リード端子のうち、少なくとも正極側の外部リード端子における少なくとも前記外装フィルムで封止される全周面は、表面に化学的処理により形成された多孔質の酸化膜を有することを特徴とするものである。

【0011】本発明に係る電池において、前記正負極の外部リード端子と前記外装フィルムとの間に接着性絶縁フィルムを介在させることが好ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る電池（例えば薄型非水電解液二次電池）を図1、図2を参照して詳細に説明する。

【0013】図1は、薄型非水電解液二次電池を示す斜視図、図2は図1のII-II線に沿う断面図である。

【0014】発電要素1は、図1、図2に示すように例えば活物質および結着剤を含む正極活物質層2が集電体3の両面に担持された正極4とセパレータ5と活物質および結着剤を含む負極活物質層6が集電体7の両面に担持された負極8とセパレータ5とを渦巻状に捲回し、さらに成形した扁平で矩形状をなす。前記正負極4、8に接続された外部リード端子9、10は、それぞれ前記発電要素1の同一側面から外部に延出されている。これら外部リード端子のうち、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる正極側の外部リード端子9は後述する外装フィルムと接触する全周面に化学的処理により多孔質の酸化膜が形成されている。

【0015】前記発電要素1は、図1に示すように例えば2つ折りのカップ型外装フィルム11のカップ12内にその折曲げ部が前記発電要素1の前記外部リード端子9、10が延出された側面と反対側の側面側に位置するように包み込まれている。この外装フィルム11は、図2に示すように内面側に位置するシーラントフィルム13、アルミニウムまたはアルミニウム合金の箔14および剛性を有する有機樹脂フィルム15をこの順序で積層した構造を有する。前記外装フィルム11における前記折り曲げ部を除く前記発電要素1の2つの長側面および1つの短側面に対応する3つの側部は、前記シーラントフィルム13同士を熱シールして水平方向に延出したシール部16a、16b、16cが形成され、これらのシール部16a、16b、16cにより前記発電要素1を封口

している。前記発電要素1の正負極4、8に接続された外部端子9、10は、前記折り曲げ部と反対側のシール部16bを通して外部に延出されている。前記発電要素1内部および前記シール部16a、16b、16cで封口された前記外装フィルム11内には、非水電解液が含まれ、収容されている。

【0016】次に、前記正極4、セパレータ5、負極8、非水電解液、外部リード端子9、10および外装フィルム11を説明する。

【0017】前記正極4は、例えば集電体3の両面に活物質および結着剤を含む正極活物質層2を担持した構造を有する。なお、正極は集電体の片面に正極活物質層を担持させた構造であってもよい。

【0018】前記集電体としては、例えばアルミニウム、ニッケルまたはステンレスの板、アルミニウム、ニッケルまたはステンレスのメッシュ等を挙げることができる。

【0019】前記活物質としては、エネルギー密度の高いリチウム複合酸化物が好ましい。具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ （ただし、 $x$ 、 $y$ は、電池の充電状態で異なり、通常は $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.0$ である。）、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ （ただし、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表す。）が挙げられる。リチウム複合酸化物は、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、コバルト、マンガンあるいはニッケル等の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所定の組成で混合粉碎し、酸素雰囲気下で $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で焼成することにより得ることができる。中でも、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Sn}_z\text{O}_2$ （ただし、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ の数を表す。）は、少量の $\text{Sn}$ の添加によりリチウム含有化合物の粒径が小さくて均一になるので、サイクル特性の優れた電池が得られる。 $0.001 \leq z \leq 0.10$ としたのは、 $z$ を $0.001$ 未満にすると、粒径を十分に制御することが困難になる。一方、 $z$ が $0.1$ を超えると、容量が小さくなるためである。

【0020】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）等を用いることができる。

【0021】前記正極活物質層には、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等の導電剤を含有することを許容する。

【0022】前記セパレータ5としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体からなる微多孔性膜またはこれら材料の繊維を有する織布、不織布により作られ

る。

【0023】前記負極8は、集電体7の両面に活物質および結着剤を含む負極活物質層6を担持した構造を有する。なお、負極は集電体の片面に負極活物質層を担持させた構造であってもよい。

【0024】前記集電体としては、例えば銅、ニッケルの板またはメッシュ等を挙げることができる。

【0025】前記活物質は、リチウムをドーブ・脱ドーブできるものであればよく、例えばグラファイト類、コークス類（石油コークス、ピッチコークス、ニードルコークス等）、熱分解炭素類、有機高分子化合物の焼成体（フェノール樹脂等を適切な温度で焼成し、炭化したもの）あるいは金属リチウム、ポリアセチレン、ポリピロール等があげられる。

【0026】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオロライド、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース等の結着剤を含有することが好ましい。

【0027】前記非水電解液は、電解質を非水溶媒で溶解した組成を有する。

【0028】電解質としては、例えば過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）、四フッ化硼酸リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、六フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）、六フッ化砒素酸リチウム（ $\text{LiAsF}_6$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビス〔5-フルオロ-2オラト-1-ベンゼンスルホナト（2-）〕ボレート等を用いることができる。

【0029】非水溶媒としては、例えばγ-ブチロラクトン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、アニソール、酢酸エステル、プロピオン酸エステル等を用いることができ、2種類以上混合して使用してもよい。

【0030】前記非水溶媒中の前記電解質の濃度は、 $0.5 \text{ mol/L}$ 以上にするのが好ましい。

【0031】特に、発電要素中の電解液として、高粘度であるほど電解液の染み出しは起きにくい、高粘度になると一般に低温での容量低下が大きくなる。エチレンカーボネート（以下ECという）、γ-ブチロラクトン（γ-BLという）および $\text{LiBF}_4$ からなる電解液は比較的高粘度でありながら、低温での放電特性が優れているため、電解液の染み出しがし難い電池とすることができる。ECは、γ-BLに比べ粘度が高く、低温で容量が小さくなる。そのため、ECが多いほど電解液の染み出しが起きにくくなるが、低温特性が悪化する。逆

に、 $\gamma$ -BLが多いほど低温特性が良くなるが、電解液の染み出しが起き易くなる。また、 $\gamma$ -BLは高温で負極炭素と反応し易く、高温での容量低下が大きくなる。そのため、EC/ $\gamma$ -BLの配合比は2/1~1/5(体積比)が良い。また、サイクル性を改善するために、例えば、ビニレンカーボネートやカテコールカーボネート等の添加剤を少量(0.2~10重量%)添加してもよい。これら添加剤を加えることにより、負極表面に安定な固体電解質界面(SEI)が形成され、充放電の繰り返しによるサイクル劣化や高温放電による容量低下が起きにくくなるためである。0.2重量%未満ではこの効果を十分に発現できず、一方10重量%を超えると過剰の添加剤により安定なSEI膜の形成が妨げられ、膜重量当たりのエネルギー密度が下がる恐れがある。なお、 $\text{LiBF}_4$ の添加量は溶媒総量に対して0.75~2モル/Lにすることが好ましい。0.75モル/L未満では所望の大きな容量が得られなくなる恐れがある。一方、2モル/Lを超えるとサイクル劣化が起き易く、電解液が高価になる恐れがある。

【0032】前記電解液の他に、電解液を含浸させた高分子ゲル電解質、または溶媒を含まない全固体型高分子固体電解質でもよい。

【0033】前記高分子ゲル電解質として用いる高分子としては特に限定するものではないが、ポリアクリルニトリル系樹脂、ポリエチレンオキサライド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、フッ素系樹脂等があげられる。

【0034】前記外部リード端子の材料は、正極がアルミニウム、負極がニッケル、銅などが挙げられる。ここで、アルミニウムと銅は電解液により腐食し易く、ニッケルは腐食し難いため、外部リード端子の材料としてはニッケルが好適である。しかしながら、正極側の外部リード端子の材料として銅やニッケルを用いると、電解液に溶出する。また、チタンやステレスのSUS2942は電解液に溶出しないが、これら金属は電池のインピーダンスが高くなるため、適当でない。

【0035】したがって、正極側の外部リード端子材料としてはアルミニウムやアルミニウム合金を使用せざるを得ない。

【0036】また、負極側の外部リード端子材料としては前述した理由でニッケルを用いることが好ましい。ニッケルは電解液による腐食が起き難いため、薬液による表面処理を施さない負極側の外部リード端子を用いてもよい。もちろん、負極リード端子も薬液による表面処理をしてより信頼性の高い電池としても良い。

【0037】アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる正極側の外部リード端子の外装フィルムと接触する全周面には、化学的処理により多孔質の酸化膜が形成されている。この酸化膜の厚さは、5nm以上、より好ましくは10~1000nmにすることが望ましい。

【0038】このような化学的処理方法としては、例えば(1)100g/Lの硝酸水溶液中10Vでの陽極酸化、(2)100g/Lの硫酸水溶液中15Vでの陽極酸化、(3)75g/Lのクロム酸水溶液中20Vでの陽極酸化、(4)140g/Lの酸性ソーダ水浸漬による表面処理、(5)重クロム酸ナトリウム/硫酸/水が質量比で3/30/100の水溶液を60~70℃の温度にして浸漬することによる表面処理などが挙げられる。

【0039】これら薬液による化学的処理により、アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる正極側外部リード端子の表面は純水との接触角が40°以下になる。また、アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる正極側外部リード端子の表面には高さが数nmから数千nm程度の突起を多数有する、開孔状の多孔質のアルミナからなる酸化膜が形成される。

【0040】前記外装フィルム11のシーラントフィルムは、シーラントフィルム同士や、シーラントフィルムと外部リード端子間、シーラントフィルムと後述する接着性絶縁フィルムとを熱圧着することにより発電要素を封止するものである。このシーラントフィルムは、電解液に溶解したり、膨潤したりしない無延伸のフィルムが好ましい。例えば、延伸していないポリプロピレン(PP)等のポリオレフィン系ポリマー、エチレン・酢酸ビニル(EVA)共重合体、アイオノマー(ION)、ポリアミド(PA)、ナイロン(NY)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリビニルアルコール(PVAl)、エチレン・ビニルアルコール(EVOH)、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン(PS)、ポリアクリロニトリル(PAN)、エチレン・アクリル酸共重合体(EAA)、エチレン・メタクリル酸共重合体(EMMA)、エチレン・メチルアクリレート共重合体(EMA)、エチレン・メチルメタクリレート共重合体(EMMA)、エチレン・エチルアクリレート共重合体(EEA)、ポリメチルペンテン(PMP)等からなる樹脂フィルムを用いることができる。特に、金属との接着性を増すために、これら樹脂をベースポリマーにして、例えば無水マレイン酸等酸無水物をグラフト重合させたものが好ましい。

【0041】前記シーラントフィルムは、電池を小型、軽量化する観点から、できるだけ厚さを薄くすることが望ましいが、正負極の外部リード端子回りに十分シーラント樹脂を回り込ませるために、十分な厚さを確保する必要がある。このため、シーラントフィルムの厚さは、後述する接着性絶縁フィルムを使用しない場合は、正負極の外部リード端子の厚さをDとすると、D/2~Dにすることが好ましい。また、後述する接着性絶縁フィルムを用いる場合、シーラントフィルムの厚さは、正負極

の外部リード端子の厚さをDとすると、 $D/7 \sim D$ にすることが好ましい。

【0042】前記アルミニウムまたはアルミニウム合金の箔は、電解液やガスの透過を防ぐバリアとして作用をなす。

【0043】前記外装フィルムの剛性を有する有機樹脂フィルムは、前記アルミニウムまたはアルミニウム合金の箔を保護し、かつ電池の機械的構造特性を維持する機能を持つ。この有機樹脂フィルムとしては、例えばポリマーを配向させるために二軸延伸したポリエチレン（P  
E）やポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系ポリマー、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ  
アミド（PA）、およびこれらのポリ塩化ビニリデン（PVDC）コートフィルムが使用できる。

【0044】本発明に係る電池において、図3に示すように前記正負極の外部リード端子9、10と前記外装フィルム11のシーラントフィルム13との間に接着性絶縁フィルム17を介在させることを許容する。

【0045】前記接着性絶縁フィルムとしては、シーラントと同等の特性、成形性を備えつつ、外部リード端子の金属と外装フィルムのシーラントフィルムとの接着性が良好な融点が $115 \sim 175^{\circ}\text{C}$ の有機ポリマーを用いればよい。具体的には、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂に酸無水物を数%付加したものが好ましく、特にポリプロピレンに無水マレイン酸を数%グラフト化することによって得られるフィルム（以下マレイン化PPフィルムという）が好ましい。

【0046】前記接着性絶縁フィルムの厚さは、前記外部リード端子の厚さの $1/2$ 以上にすることが好ましい。

【0047】なお、前記接着性絶縁フィルムは外装フィルムのシール部の端部から0.1～5mm外側にはみ出すように前記正負極の外部リード端子と前記外装フィルムとの間に介在させることが好ましい。このような状態で接着性絶縁フィルムを介在することによって、外装フィルムの中間に配置されるアルミニウムまたはアルミニウム合金の箔と外部リード端子との距離（絶縁距離）を長くできるため、前記箔を通して正極と負極とが短絡するのを防止できる。また、前記接着性絶縁フィルムにより外部リード端子の曲げ応力を緩和できるため、外装フィルム端部での外部リード端子の曲げの繰り返しによる破断を抑制できる効果も発揮できる。前記接着性絶縁フィルムのはみ出し長さを0.1mm未満にすると、絶縁距離の延長効果を十分に発揮することが困難になる。一方、前記接着性絶縁フィルムのはみ出し長さが5mmを超えると電池をバック化する際に邪魔になる恐れがある。

【0048】前記接着性絶縁フィルムとシーラントフィルムは、異なっているが、同一系統のもの、さらには全く同一材料のものをを用いると、正負極の外部リー

ド端子回りが均質で信頼性の高い封止構造を実現できる。

【0049】次に、前述した薄型非水電解液二次電池の製造方法を説明する。

【0050】まず、活物質および結着剤を含む正極活物質層が例えば集電体両面に担持された正極、セパレータ、活物質および結着剤を含む負極活物質層が例えば集電体両面に担持された負極およびセパレータを渦巻状に捲回してはば円筒状の発電要素を作製する。なお、この捲回時に正負極に外部リード端子を例えば溶接により接続する。

【0051】次いで、得られた円筒状の発電要素を成形して扁平状にする。つづいて、前記発電要素の長辺より僅かに長く、かつその短辺の例えば2倍の長さの寸法を有する二つ折りのカップ型外装フィルム素材を用意し、図4に示すようにこの外装フィルム素材18のカップ12内に前記扁平状の発電要素1をその外部リード端子9、10と反対側の側面が前記素材の折り曲げ部に位置するように収納する。この時、必要に応じて前記外装フィルム素材と前記外部リード端子との接触部分に接着性絶縁フィルムとを介在させてもよい。ひきつづき、前記発電要素1の長辺に対応する前記素材18の左端部および前記外部リード端子9、10の延出側に対応する前記素材18の端部を熱シールしてシール部を形成する。その後、非水電解液を前記外装フィルム素材の未シール部を通して注液し、未シール部を熱シールし、余分な外装フィルム素材を裁断除去することにより前述した図1に示す薄型非水電解液二次電池を製造する。

【0052】前記外装フィルム素材の熱シールは、 $180^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ で行うことにより、外装フィルム素材のナイロンのような外側フィルムが熱シール時に用いるプレスヘッドに溶着することなく、外部リード端子とシーラントフィルムおよびシーラントフィルム同士の接着を完全に行え、電解液の染み出しのない十分な封止ができる。熱シール温度を $180^{\circ}\text{C}$ 未満にすると、シーラントフィルムや接着性絶縁フィルムが十分熔融せず、十分な熱シールを行なうことが困難になる。一方、熱シール温度が $240^{\circ}\text{C}$ を超えるとシーラントフィルムや接着性絶縁フィルムの流れが大きくなりすぎ、外装フィルムがプレスヘッドに溶着したり、また外装フィルムの樹脂系フィルムの熔融が生じる恐れがある。

【0053】なお、前述した図1および図2に示す薄型非水電解液二次電池は正極、セパレータおよび負極を捲回し、成形により扁平状にした発電要素を用いたが、正極、セパレータおよび負極を積層した構造の発電要素を用いてもよい。

【0054】また、前記外装フィルムは、カップ型に限らず、パウチ、ビロー構造のものをを用いてもよい。

【0055】以上説明したように、本発明の電池は正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータ



と、前記正負極にそれぞれ電氣的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を熱シールして封止するとともに、前記各外部リード端子と接着してそれら先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、前記外部リード端子のうち、少なくとも正極側の外部リード端子における少なくとも前記外装フィルムと接触する全周面は、表面に化学的処理により形成された多孔質の酸化膜を有する。

【0056】このような構成によれば、少なくとも正極側の外部リード端子における少なくとも前記外装フィルムと接触する全周面には例えば高さが数nmから数千nm程度の突起を多数有する開孔状の多孔質の酸化膜が形成されているため、前記外装フィルムのシール部において前記外部リード端子と外装フィルムのシーラントフィルムとの間の接着強度を向上でき、前記外装フィルム内部の発電要素、電解液を良好に封止することができる。その結果、前記外部リード端子が延出された前記外装フィルムのシール部から電解液が染み出すのを防止できるため、外部リード端子の腐食を防止できるとともに、高性能の電池を得ることができる。

【0057】なお、表面処理としては、エッチングや陽極酸化など薬液による化学的処理と、外部リード端子に粒子を衝突させて表面を荒らすブラスト処理などの物理的処理があるが、本発明のように薬液による化学的処理により多孔質のアルミナからなる酸化膜を形成することが最適である。これは、外装フィルムを熱圧着する際、外装フィルムのシーラントフィルムや接着性絶縁フィルムの溶融物の粘度が高いため、物理的処理で形成された粗い面では外部リード端子の金属表面全体を濡らすことが難しいためである。

【0058】また、正負極の外部リード端子のように薄い金属板を物理的に表面処理する場合、広幅の面は処理が可能であるが、短冊状のリード端子では厚さ方向の断面に粒子をぶつけることが容易でなく、処理そのものが困難である。これに対し、本発明のような薬液による化学的処理によれば、外部リード端子のように厚さが薄くて断面が小さいものにも、全周にわたって均一な多孔質の酸化膜を形成することが可能になる。また、表面の凹凸は既述したように高々数百nmオーダーであり、活性な界面を形成するため、前記シーラントフィルムの溶融物との濡れ性が良好で、外部リード端子に対して強固な接着構造を得ることができる。

【0059】さらに、前記正負極の外部リード端子と前記外装フィルムとの間に接着性絶縁フィルムを介在することにより、熱圧着した際に外装フィルムのシーラントフィルムと外部リード端子とを直接接着させた場合に比べて外部リード端子回りへの接着性絶縁フィルムの溶融物の回り込み性が良好になるため、外部リード端子周囲に空隙部分が生じるのを防ぐことができる。その結果、

外部リード端子に外装フィルムをより一層強固に密着できるため、電解液の漏れに起因する外部リード端子の腐食や電池性能の低下を防止できる。

【0060】特に、接着性絶縁フィルムの融点を115～175℃にし、封止時のプレスヘッドの温度をこれより高く設定することにより、外装フィルムの内面に位置するシーラントフィルムだけではその溶融物が流れ込めない大きな間隙にも、容易に溶融物を流れ込ませて封止をより完全に行えるため、電解液の染み出しを防止したより一層信頼性の高い電池を提供できる。

【0061】なお、シーラントフィルムのみで大きな空隙を埋めるには、シーラントフィルムを厚くしなければならず、その結果外装フィルムが厚くなって電池の薄型・軽量化を図るのに不利になる。また、正負極の外部リード端子の封止を十分行うために、大きな荷重で加熱加圧すると、シーラントフィルムが流れ過ぎ、シーラントフィルムの薄くなりすぎて、正負極の外部リード端子と外装フィルムのアルミニウムまたはアルミニウム合金の箔と接触し、短絡が起きる。本発明のように前記正負極の外部リード端子と前記外装フィルムとの間に接着性絶縁フィルムを介在することによって前記欠点を解消することができる。

【0062】

【実施例】以下、本発明に係る実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。

【0063】（実施例1）

<正極の作製>正極活物質として平均粒径3μmのLiCoSn<sub>0.89</sub>O<sub>2</sub>89重量部、導電フィラーとしてグラファイト（ロンザ社製KS6）6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（呉羽化学社製商品名：#1100）3重量部を溶剤であるN-メチルピロリドン25重量部に加え、均一せん断攪拌した後、ビーズミルを用いて分散して正極スラリーを調製した。このスラリーの見掛けの粘度は、7500mPa・sであった。つづいて、この正極スラリーを集電体である厚さ20μmの帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗付し、溶剤を乾燥させ、さらにロールプレス機で加圧成形した。得られた正極原反を所定の大きさに切断することで、帯状の正極を作製した。この正極の集電体の一端に正極側のアルミニウム製外部リード端子を溶接により取り付けした。この外部リード端子は、厚さ0.1mm、幅5mm、長さ50mmのアルミニウム板（JIS H 4160の1N30材）を、24℃の、100g/Lの燐酸水溶液中で、10Vにて25分間陽極酸化した後、水洗し乾燥する化学的処理により表面に多孔質の酸化膜を形成した構成を有する。

【0064】<負極の作製>カルボキシメチルセルロース1.5重量部に鱗片状黒鉛50重量部を分散し、カーボンのマスターバッチ塗料を作製した。この分散液に繊維状炭素材を50重量部添加し同様にせん断分散し、更

にスチレンブタジエンゴムラテックス2.4重量部を添加し均一混合攪拌し、負極スラリーを調製した。このスラリーの見掛けの粘度は、 $4500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。つづいて、この負極スラリーを集電体である厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、溶剤を乾燥させ、さらにロールプレス機で加圧成形した。得られた負極原反を、所定の大きさに切断することで帯状の負極8を作製した。この負極の集電体の一端に厚さ $0.1\text{ mm}$ 、幅 $5\text{ mm}$ 、長さ $50\text{ mm}$ のニッケル製外部リード端子を溶接により取り付け付けた。

【0065】次いで、前記帯状の正極と帯状の負極を厚さが $25\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率が $40\%$ 、透気度が $500\text{ sec}/100\text{ cc}$ ポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータを介して、正極/セパレータ/負極/セパレータの順序に積層し、断面楕円形状の巻芯で渦巻状に巻回し、さらに油圧式プレスで圧縮し、成形して扁平状の発電要素を作製した。

【0066】次いで、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の延伸ナイロンフィルムと厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔(JISH 4160の8079材)と厚さ $70\text{ }\mu\text{m}$ のマレイン化PPフィルム(シーラントフィルム)とをこの順序でウレタン系接着剤を介して積層・接着した外装フィルム素材に前記マレイン化PPフィルム側から成形パンチおよび成形ダイを用いて加熱押圧して、カップを形成した。なお、前記マレイン化PPフィルムの融点は $138^\circ\text{C}$ である。つづいて、これを短冊状に切断し、マレイン化PPフィルム面が内側で対向するように、外装フィルム素材のカップの短辺側成形端で、 $180^\circ$ 折り曲げた。前述した図4に示すように外装フィルム素材18のカップ12内に前記方法で作製し、 $60^\circ\text{C}$ で予め真空加熱乾燥し、水分を $300\text{ ppm}$ 以下になるよう除去した扁平状の発電要素1を正負極の外部リード端子9、10が外装フィルム素材18の外部へ突き出すように収納した。この状態で $210^\circ\text{C}$ に加熱したプレスヘッド(図示せず)により、4秒間加圧し正負極の外部リード端子9、10とマレイン化PPフィルム、およびマレイン化PPフィルム同士を接着させてシール部16bを形成した。正負極の外部リード端子9、10が存在しない外装フィルム素材18の長辺側の部分も $210^\circ\text{C}$ に加熱したプレスヘッド(図示せず)により、4秒間加圧し、マレイン化PPフィルム同士を接着してシール部16aを形成した。これらの熱シール順序は、同時でも、どちらかを先にしても構わない。

【0067】外装フィルム素材18の開放された長辺側部分を通して、電解液を真空中で注入・含浸させた。この電解液としては、 $\text{EC}/\gamma\text{-BL}=1/3$ (体積比)の溶媒に対して $\text{LiBF}_4$ を $1.5\text{ mol/L}$ となるよう添加し、さらにビニレンカーボネートを $0.5\text{ 重量}\%$ 添加したものを用いた。その後、未シール部を $210^\circ\text{C}$ に加熱したプレスヘッド(図示せず)により、4秒間加圧

し、マレイン化PPフィルム同士を接着してシール部16cを形成し、余分な外装フィルム素材部分を裁断除去することにより前述した図1および図2に示す外寸法が厚さ $3.6\text{ mm}$ 、幅 $35\text{ mm}$ 、高さ $62\text{ mm}$ で、容量が $530\text{ mAh}$ ( $0.2\text{ C}$ 放電)の薄型電池を製造した。

【0068】(実施例2)正極側の外部リード端子として、実施例1と同様なアルミニウム板(JISH 4160の1N30材)を、 $24^\circ\text{C}$ の、 $100\text{ g/L}$ の硫酸水溶液中で、 $15\text{ V}$ にて25分間陽極酸化した後、水洗し乾燥する化学的処理により表面に多孔質の酸化膜を形成したものを用いた以外、実施例1と同様な薄型電池を製造した。

【0069】(実施例3)正極側の外部リード端子として、実施例1と同様なアルミニウム板(JISH 4160の1N30材)を、 $24^\circ\text{C}$ の、 $75\text{ g/L}$ のクロム酸水溶液中で、 $20\text{ V}$ にて25分間陽極酸化した後、水洗し乾燥する化学的処理により表面に多孔質の酸化膜を形成したものを用いた以外、実施例1と同様な薄型電池を製造した。

【0070】(実施例4)正極側の外部リード端子として、実施例1と同様なアルミニウム板(JISH 4160の1N30材)を、 $30^\circ\text{C}$ の、 $140\text{ g/L}$ のか性ソーダ水に浸漬した後、水洗し乾燥する化学的処理により表面に多孔質の酸化膜を形成したものを用いた以外、実施例1と同様な薄型電池を製造した。

【0071】(実施例5)正極側の外部リード端子として、実施例1と同様なアルミニウム板(JISH 4160の1N30材)を、重クロム酸ナトリウム/硫酸/水が質量水で $3/30/100$ の水溶液を $65^\circ\text{C}$ の温度にして、この水溶液中に20分浸漬した後、水洗し乾燥する化学的処理により表面に多孔質の酸化膜を形成したものを用いた以外、実施例1と同様な薄型電池を製造した。

【0072】(比較例1)正極側の外部リード端子として、厚さ $0.1\text{ mm}$ 、幅 $5\text{ mm}$ 、長さ $50\text{ mm}$ の未処理のアルミニウム板(JISH 4160の1N30材)を用いた以外、実施例1と同様な薄型電池を製造した。

【0073】(比較例2)正極側の外部リード端子として、厚さ $0.1\text{ mm}$ 、幅 $500\text{ mm}$ 、長さ $50\text{ mm}$ のアルミニウム板(JISH 4160の1N30材)に平均粒径が $37\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナの粉末をエアガンを用いて噴射し、表面を荒らした後、幅 $5\text{ mm}$ 、長さ $50\text{ mm}$ に切断したものを用いた以外、実施例1と同様な薄型電池を製造した。

【0074】得られた実施例1~5および比較例1、2に使用した正極側の外部リード端子に純水を垂らしたときの接触角を、接触角計(協和界面科学株式会社製CAP型)で測定した。その結果を下記表1に示す。

【0075】また、実施例1~5および比較例1、2に

10

20

30

40

50

おける正極側の外部リード端子とマレイン化PPフィルムとの接着部をJIS K 6854のT剥離に準じて剥離接着強さの測定を行なった。その結果を表1に示す。

【0076】さらに、実施例1～5および比較例1、2\*

\*の薄型電池について、65℃で90%RH雰囲気1週間放置後の腐食状況と容量の変化を調べた。その結果を表1に示す。

【0077】

【表1】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
接触角(°)	28	32	36	34	20	77	69
剥離接着強さ (kgf/15mm幅)	6.0	5.7	5.4	5.8	6.3	3.0	8.0
腐食の有無	無	無	無	無	無	有	有
試験後の容量維持率(%)	90	92	94	93	96	73	82

【0078】前記表1から明らかなように薬液で化学的処理を施して表面に多孔質の酸化膜を形成した実施例1～5の正極側の外部リード端子は、いずれも未処理およびアルミナ粒子でブラストした比較例1、2の正極側外部リード端子に比べて接触角が40°以下と小さく、活性な表面が形成されており、濡れ性が改善されていることが分かる。

【0079】また、前記表1から明らかなように剥離接着強さは、比較例2のアルミナ粒子でブラストした正極側外部リード端子が最も高く、実施例1～5の薬液による化学処理された正極側外部リード端子がこれに続き、比較例1の未処理の正極側外部リード端子が最も低いことが分かる。

【0080】さらに、前記表1から明らかなように未処理の正極側外部リード端子を有する比較例1の薄型電池およびアルミナ粒子でブラスト処理した正極側外部リード端子を有する比較例2の薄型電池では、外装フィルムから突き出た正極側外部リード端子のアルミニウム表面に白色析出物が観察され、腐食が起きており、容量が低下することがわかる。

【0081】これに対し、薬液で化学的処理を施して表面に多孔質の酸化膜を形成した正極側外部リード端子を有する実施例1～5の薄型電池では、腐食の発生はなく、容量低下も殆ど起きていなかった。

【0082】以上の結果から、比較例1で用いた未処理の正極側外部リード端子は接着が十分でなく、外装フィルムのシーラントフィルムと正極外部リード端子のアルミニウムとの界面を縫って電解液が染み出たものと思われる。また、比較例2で用いた表面に無機物粒子を衝突させて表面処理した正極側外部リード端子は接着力は改善できるが、電解液の染み出し防止の効果が無い。これは、厚さの薄い断面部の表面処理ができていないことや表面粗さが大きすぎ、外装フィルムを構成するシーラ

トフィルムの溶融物が流れ込めないことに起因して微かな空隙が生成し、これら部分から電解液が染み出るためと思われる。

【0083】(実施例6～10)外装フィルムの構成材料を変え、かつ接着性絶縁フィルムを用い、さらに外部リード端子が介在される箇所の封止温度(熱シール)条件を210℃から230℃に変えた以外、実施例1～5と同様な方法により図4に示す薄型電池を製造した。

【0084】すなわち、外装フィルムは厚さ16μmのPETフィルムと厚さ40μmのアルミニウム箔(JISH 4160の8079材)と厚さ30μmの無延伸ポリプロピレン(CPP) [シーラントフィルム] フィルムとをこの順序でウレタン系接着剤を介して積層・接着したものを用いた。なお、CPPの融点は168℃である。

【0085】また、外装フィルムと正負極の外部リード端子の間には厚さ70μmで、融点が168℃のマレイン化PPフィルム(接着性絶縁フィルム)を外装フィルム端部より2mm外側にはみ出させて挿入した。

【0086】(比較例3)比較例1と同様な外部リード端子を用いた以外、実施例6～10と同様な方法により薄型電池を製造した。

【0087】(比較例4)比較例2と同様な外部リード端子を用いた以外、実施例6～10と同様な方法により薄型電池を製造した。

【0088】得られた実施例6～10および比較例3、4の薄型電池を-25℃で1h保持し、+60℃で1h保持するヒートサイクルを100回繰り返した後、65℃で90%RH雰囲気1週間放置後の腐食状況と容量の変化を調べた。その結果を表2に示す。

【0089】

【表2】

	実施例					比較例	
	6	7	8	9	10	3	4
腐食の有無	無	無	無	無	無	有	有
試験後の容量維持率 (%)	84	86	88	87	90	65	75

【0090】前記表2から明らかなように未処理の正極側外部リード端子を有する比較例3の薄型電池およびアルミナ粒子でブラスト処理した正極側外部リード端子を有する比較例4の薄型電池では、外装フィルムから突き出した正極側外部リード端子のアルミニウム表面に白色析出物が観察され、腐食が起きており、容量が低下することがわかる。

【0091】これに対し、薬液で化学的処理を施して表面に多孔質の酸化膜を形成した正極側外部リード端子を有し、かつ外装フィルムと前記外部リード端子の間に接着性絶縁フィルムを介在させた実施例6～10の薄型電池では、前記過酷な条件でヒートサイクル試験および吸湿試験を実施した後も腐食の発生はなく、容量低下も起きていなかった。これは、接着性絶縁フィルムを外部リード端子に挿入することにより、熱シールに際し、外部リード端子と外装フィルムのシーラントフィルムの間にできる大きな空隙に接着性絶縁フィルムの溶融物が流れ込んで埋め尽くし、電解液の染み出しのない十分封止ができるためである。また、試験後の容量維持率が高かったのは、封止が十分であるとともに、適切な正極、負極、電解液およびセパレータを使用することにより試験による劣化が少なかったためである。

【0092】（実施例11～15）外装フィルムのシー\*

	実施例					比較例	
	11	12	13	14	15	5	6
腐食の有無	無	無	無	無	無	有	有
試験後の容量維持率 (%)	92	90	93	94	95	65	75

【0097】前記表3から明らかなように薬液で化学的処理を施して表面に多孔質の酸化膜を形成した正極側外部リード端子を有し、かつ外装フィルムと前記外部リード端子の間に接着性絶縁フィルムを介在させた実施例11～15の薄型電池では、前記過酷な条件でヒートサイクル試験および吸湿試験を実施した後も腐食の発生はなく、かつ容量維持率が実施例6～10の薄型電池に比べて向上していることがわかる。これは、接着性絶縁フィルムとシーラントフィルムが同じ材料なため、より強固な封止が行えたためと思われる。

【0098】

【発明の効果】以上の説明したように、本発明によれば正極側外部リード端子を薬液により化学的処理を施して表面に多孔質の酸化膜を形成することによって、外装フィルムとの接着を向上でき、外装フィルム内の電解液が

\* ラントフィルムと接着性絶縁フィルムとして厚さがそれぞれ30μm・70μmで、融点が168℃のマレイン化PPフィルムを用い、さらに外部リード端子が介在される箇所の封止温度（熱シール）条件を210℃から230℃に変えた以外、実施例1～5と同様な方法により図4に示す薄型電池を製造した。なお、接着性絶縁フィルムは外装フィルムと正負極の外部リード端子の間に外装フィルム端部より2mm外側にはみ出させて挿入した。

【0093】（比較例5）比較例1と同様な外部リード端子を用いた以外、実施例11～15と同様な方法により薄型電池を製造した。

【0094】（比較例6）比較例2と同様な外部リード端子を用いた以外、実施例11～15と同様な方法により薄型電池を製造した。

【0095】得られた実施例11～15および比較例5、6の薄型電池を-25℃で1h保持し、+60℃で1h保持するヒートサイクルを100回繰り返した後、65℃で90%RH雰囲気にて1週間放置後の腐食状況と容量の変化を調べた。その結果を表3に示す。

【0096】

【表3】

染み出るのを防止できるため、正極側外部リード端子の腐食、ひいては断線事故を生じることなく、容量維持率の高い優れた性能を有する電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の薄型電池を示す斜視図。

【図2】図1のII-II線に沿う断面図。

【図3】本発明の他の薄型電池を示す要部断面図。

【図4】本発明の薄型電池の製造工程を示す斜視図。

【符号の説明】

1…発電要素、

4…正極、

8…負極、

9…正極側外部リード端子、

10…負極側外部リード端子、

11…外装フィルム、

(11)

特開2001-84993

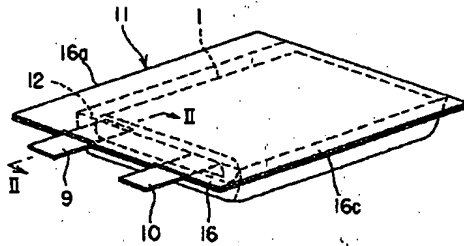
19

20

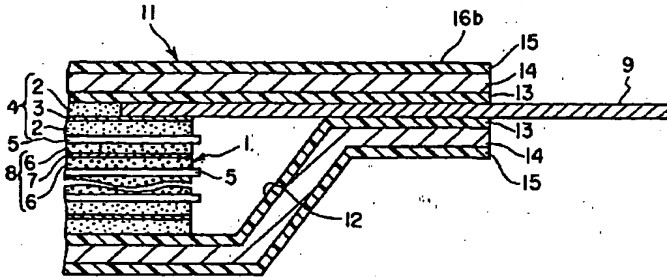
12…カップ、  
13…シーラントフィルム、

\* 16a, 16b, 16c…シール部、  
\* 17…接着性絶縁フィルム。

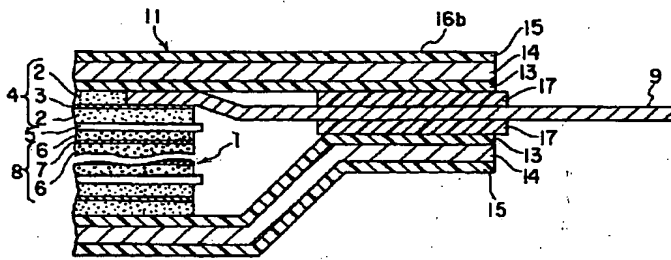
【図1】



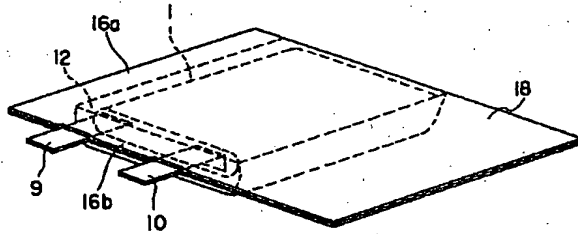
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成12年2月14日(2000. 2. 14)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項15

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【請求項15】 前記外装フィルム内には、エチレンカーボネートおよびγ-ブチロラクトンの非水溶媒に四フッ化硼酸リチウムの電解質を溶解した組成を有する電解液が収容されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

## 【手続補正書】

【提出日】平成12年5月19日(2000.5.19)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータと、前記正負極にそれぞれ電気的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を封止するとともに、前記各外部リード端子と前記外装フィルムとを接着してそれら外部リード端子の先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、

前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなり、かつ少なくとも前記外装フィルムで封止される前記正極側の外部リード端子の全周面は表面の化学的処理により形成された多孔質のアルミナからなる酸化膜を有することを特徴とする電池。前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなり、かつ少なくとも前記外装フィルムで封止される全周面は、表面の化学的処理により形成された多孔質のアルミナからなる酸化膜を有することを特徴とする電池。

【請求項2】 前記多孔質のアルミナからなる酸化膜は、多数の突起を有する開孔状の多孔質酸化膜であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項3】 前記突起は、数nm～数千nmの高さを有することを特徴とする請求項2記載の電池。

【請求項4】 前記正極側の外部リード端子は、重クロム酸ナトリウムおよび硫酸からなる水溶液中への浸漬により表面処理されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項5】 前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金から作られ、純水との接触角が40°以下となる表面処理が施されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項6】 前記外装フィルムは、外側よりポリエチレンテレフタレートフィルムまたはナイロンフィルム／アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔／ポリオレフィン樹脂に酸無水物を付加した樹脂フィルムの三層構造を有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項7】 前記外装フィルムは、外側よりポリエチレンテレフタレートフィルムまたはナイロンフィルム／アルミニウム箔またはアルミニウム合金箔／無延伸ポリエチレンフィルムまたはポリプロピレンフィルムの三層構造を有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項8】 前記正負極の外部リード端子と前記外装フィルムとの間に接着性絶縁フィルムを介在させたことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項9】 前記接着性絶縁フィルムの融点は、115℃～175℃であることを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項10】 前記接着性絶縁フィルムは、ポリオレフィン樹脂に酸無水物を付加した樹脂からなることを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項11】 前記外装フィルムの最内層フィルムと前記接着性絶縁フィルムとの材質が同一であることを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項12】 前記接着性絶縁フィルムは、前記外部リード端子に前記外装フィルム端部から0.1～5mm外側にはみ出すように形成されることを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項13】 前記外装フィルム内には、エチレンカーボネートおよびアブチロラクトンの非水溶媒に四フッ化硼酸リチウムの電解質を溶解した組成を有する電解液が収容されていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項14】 前記電解液は、さらにビニレンカーボネートまたはカテコールカーボネートを非水溶媒の総量に対して0.2～10重量%添加したことを特徴とする請求項13記載の電池。

【請求項15】 前記正極は、活物質としてリチウム含有化合物を含み、負極は活物質としてリチウムをドーブ脱ドーブ可能な炭素質材料を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項16】 前記リチウム含有化合物は、 $Li_xC_{y+z}S_nO_2$ （ただし、 $x, y, z$ は、各々 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0.001 \leq z \leq 0.10$ を示す）にて表わされることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項17】 前記外装フィルムに封止された前記発電要素は、水分量が300ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の電池。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に係る電池は、正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータと、前記正負極にそれぞれ電気的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を封止するとともに、前記各外部リード端子と前記外装

フィルムとを接着してそれら外部リード端子の先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなり、かつ少なくとも前記外装\*

\*フィルムで封止される前記正極側の外部リード端子の全周面は表面の化学的処理により形成された多孔質のアルミナからなる酸化膜を有することを特徴とするものである。

【手続補正書】

【提出日】平成12年9月18日(2000.9.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】正極と、負極と、これら正負極間に介在されたセパレータと、前記正負極にそれぞれ電氣的に接続された外部リード端子とを有する発電要素を備え、この発電要素を外装フィルムに収納し、前記外装フィルムの開放した周辺部を封止するとともに、前記各外部リード端子と前記外装フィルムとを接着してそれら外部リード端子の先端を前記外装フィルムの外部に延出させた構造の電池において、

※

※前記正極側の外部リード端子は、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなり、かつ少なくとも前記外装フィルムで封止される前記正極側の外部リード端子の全周面は表面の化学的処理により形成された多孔質のアルミナからなる酸化膜を有することを特徴とする電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項16

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項16】前記リチウム含有化合物は、 $LixCoySnzO_2$  (ただし、 $x, y, z$  は、各々  $0.05 \leq x \leq 1.10$ ,  $0.85 \leq y \leq 1.00$ ,  $0.001 \leq z \leq 0.10$  を示す) にて表わされることを特徴とする請求項15記載の電池。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

ターム(参考)

Z

(72)発明者 阿左美 義明

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 株式会社  
エイ・ティー・バッテリー内

Fターム(参考) 5H003 AA04 AA10 BB01 BB05 BB12

BD00 BD01 BD02 BD04

5H011 AA17 CC02 CC06 CC10 DD09

DD13 DD21 EE04 FF04 KK01

KK02 KK03 KK04

5H022 AA09 BB08 BB12 BB22 CC05

CC08 CC19 EE04 EE06 EE10

KK03

5H029 AJ05 AJ12 AJ15 AK03 AL06

AL07 AL12 AL16 AM00 AM02

AM03 AM04 AM05 AM07 BJ04

CJ02 CJ03 CJ14 CJ16 CJ22

CJ23 DJ02 DJ04 DJ05 DJ11

EJ01 EJ12 HJ00 HJ01 HJ02

HJ04 HJ14